

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 746 403**

②1 N° d'enregistrement national : **96 03578**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : C 08 G 63/90, C 08 G 18/42, B 01 D 11/04, B 60 R 13/00 // (C 08 G 18/42, 101:00)

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 22.03.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 26.09.97 Bulletin 97/39.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : WITCO SOCIETE ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : GHESQUIERE DENIS et FIQUET LINE.

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire : CABINET PEUSCET.

⑤4 PROCÉDE DE TRAITEMENT DE RESINES DE POLYESTER POUR EN ELIMINER LES ESTERS CYCLIQUES VOLATILS, POLYESTER OBTENU ET UTILISATION DE CE POLYESTER.

⑤7 L'invention concerne un procédé de traitement d'une résine de polyester pour en éliminer, au moins partiellement, les esters cycliques volatils, dans lequel on soumet la résine de polyester à une extraction liquide-liquide à l'aide d'au moins un type de solvant(s) susceptible de solubiliser lesdits esters cycliques volatils et ne solubilisant pratiquement pas la résine de polyester.

FR 2 746 403 - A1



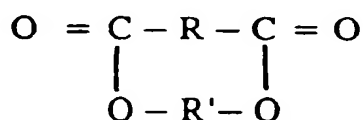
# PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE RÉSINES DE POLYESTER POUR EN ÉLIMINER LES ESTERS CYCLIQUES VOLATILS, POLYESTER OBTENU ET UTILISATION DE CE POLYESTER.

La présente invention concerne un procédé de traitement  
5 de résines de polyester pour en éliminer les esters cycliques volatils.

Les résines de polyester sont des produits largement  
utilisés dans l'industrie. Elles peuvent être utilisées, entre autres,  
comme constituants des matières plastiques, telles que le chlorure de  
polyvinyle, comme additifs dans les mousses de polyéthers, comme  
10 liants pour la fabrication de revêtements et comme diluants pour des  
pigments ou des colorants.

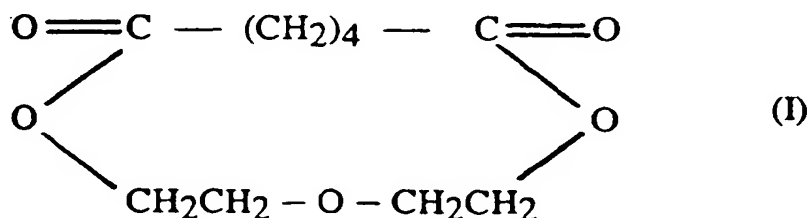
Il est également connu d'utiliser des polyesters polyols  
comportant au moins deux groupes hydroxyle pour la fabrication de  
polyuréthannes, quelle que soit la forme du polyuréthane fabriqué :  
15 caoutchouc, élastomère, mousse ou autre.

Il est connu que les polyesters préparés par réaction d'un  
diacide et d'un diol contiennent des produits volatils constitués, d'une  
part, par quelques oligomères linéaires ou des réactifs n'ayant pas réagi  
et, d'autre part, plus particulièrement, par des esters cycliques. Dans le  
20 cas où le polyester a été préparé par réaction entre un diacide  
 $\text{HOOC} - \text{R} - \text{COOH}$  et un dialcool  $\text{HO} - \text{R}' - \text{OH}$ , on constate la  
présence en particulier de diesters cycliques de formule



25

Dans le cas particulier où le polyester est préparé par réaction d'acide  
adipique et de diéthylèneglycol, le diester cyclique est la  
1,4,7-trioxacyclotridécane 8,13-dione de formule (I) :



Ces esters cycliques ne sont pas réactifs et se retrouvent donc dans les matières plastiques préparées par réaction de ces polyesters, en particulier dans les polyuréthannes.

Les produits volatils, en particulier les esters cycliques  
5 contenus dans les résines de polyester, sont gênants dans toutes les utilisations où, pour des motifs de sécurité, de santé, de pollution de l'environnement ou de législation, la présence de produits volatils doit être aussi faible que possible, voire nulle. C'est, par exemple, le cas dans l'industrie alimentaire et dans l'industrie pharmaceutique. Par  
10 ailleurs, il est connu que, dans l'industrie des véhicules de transport, les matières plastiques, contenant des polyesters comme additifs ou préparées par réaction dudit polyester, génèrent sur les pare-brise, lorsqu'elles sont utilisées dans l'habitacle des véhicules, un phénomène de dépôt par condensation, généralement appelé "fogging". Ce dépôt  
15 diffuse la lumière et il est gênant pour le conducteur, en particulier dans de mauvaises conditions d'éclairage. Ce phénomène est, par exemple, décrit par W. BEHRENS et coll. dans ATZ Automobiltechnische Zeitschrift 1991 (93), n° 7/8 (partie 1) et 1991 (93) n° 11 (partie 2).

20 Il est donc souhaitable d'éliminer les esters cycliques volatils des polyesters.

Il est connu par EP-A-0 579 988 et EP-A-0 628 583 d'éliminer les esters cycliques volatils par distillation. Mais ce procédé présente l'inconvénient de modifier le polyester en abaissant son indice  
25 d'hydroxyle et en augmentant sa viscosité. Il en résulte que le polyester obtenu ne peut pas, sans adapter le procédé de fabrication, être utilisé pour la production de mousse de polyuréthane, ce qui entraîne l'obligation de modifier les procédés existants.

La présente invention concerne un procédé, qui permet  
30 d'éviter, au moins partiellement, les inconvénients ci-dessus indiqués. Lorsqu'on utilise le procédé selon l'invention, la viscosité du polyester de départ n'est pratiquement pas modifiée après traitement et l'indice d'hydroxyle est nettement moins affecté que par distillation.

La présente invention concerne un procédé de traitement  
35 de résine de polyester pour en éliminer au moins partiellement les esters cycliques volatils, caractérisé par le fait que l'on soumet la résine de polyester à une séparation liquide-liquide à l'aide d'au moins un type

de solvant(s) susceptible de solubiliser lesdits esters cycliques volatils et ne solubilisant pratiquement pas la résine de polyester.

Selon une première variante de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on soumet la résine de polyester à une extraction  
5 liquide-liquide au moyen d'un seul type de solvant(s). Dans ce cas, parmi les solvants utilisables selon l'invention, on peut citer l'eau, les hydrocarbures aliphatiques, tels que l'hexane ou l'heptane, ainsi que les éthers ou leurs mélanges. On utilise, de préférence, des éthers ; ces éthers sont avantageusement choisis parmi les éthers suivants : éther  
10 propylique, éther sec-butylique, éther n-butylique, éther isobutylique, éther amylique, éther isoamylique, méthyl t-butyléther, éthyl t-butyléther, éther tert-butylique du méthylglycol, éther tert-butylique de l'éthylglycol, éther tert-butylique du butylglycol, éther tert-butylique du méthyldiglycol, éther tert-butylique de l'éthyldiglycol, éther tert-  
15 butylique du butyldiglycol, éther diméthylique du diéthylèneglycol. Parmi ces éthers, l'éther n-butylique, le méthyl-t-butyléther et l'éthyl-t-butyléther sont préférés. Les solvants chlorés, les solvants aromatiques, le diméthylformamide, les cétones, le dioxane ou le diméthylsulfoxyde ne donnent pas de bons résultats seuls, pour l'extraction selon cette  
20 première variante de l'invention, car ils sont solvants de la résine polyester.

Pour cette première variante, l'extraction liquide-liquide est, de préférence, effectuée en cascade, c'est-à-dire en stades successifs, la résine traitée par le solvant dans un premier stade et  
25 séparée de ce solvant étant retraitée dans le stade suivant avec du solvant frais ; de plus grande préférence, elle peut également être effectuée à contre-courant selon la technique bien connue dans l'industrie.

Dans le procédé selon cette première variante, la  
30 température d'extraction dépend du (des) solvant(s) utilisé(s). Elle est généralement comprise entre 100 et 200°C. Dans le cas où le solvant est du n-butyléther, une température comprise entre 100 et 145°C environ est avantageuse ; elle est, de préférence, identique dans chacun des stades successifs lorsqu'on opère en cascade. Le nombre de stades  
35 successifs d'extraction, ou cascades, est habituellement compris entre 1 et 6 ; il est, de préférence, inférieur ou égal à 4.

Le rapport pondéral solvant(s)/résine utilisé pour l'extraction liquide-liquide est généralement compris entre 1/1 et 3/1 ; il est, de préférence, voisin de 2/1 dans chacun des stades.

5 La résine ayant subi l'extraction liquide-liquide peut-être traitée pour éliminer le(s) solvant(s) restant(s). Cette élimination peut être effectuée par évaporation dans des conditions de température et pression qui varient selon le(s) solvant(s) utilisé(s) ; l'évaporation est généralement conduite sous une pression réduite comprise entre  $2,6 \times 10^2$  Pa et  $66,5 \times 10^2$  Pa à une température comprise entre 50 et 150°C.

10 Selon une seconde variante de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on soumet la résine de polyester à un mélange de deux types de solvant(s), le premier type étant susceptible de solubiliser lesdits esters cycliques et le second type étant susceptible de solubiliser la résine de polyester, les deux phases obtenues étant ensuite séparées  
15 et la phase contenant la résine de polyester étant soumise à une élimination du (des) solvant(s) qu'elle contient.

La présente invention a également pour objet les polyesters susceptibles d'être obtenus par le procédé décrit ci-dessus.

20 Ces polyesters trouvent leur application dans la fabrication de tous les produits, pour lesquels la teneur en composés volatils doit être très faible, de préférence nulle, par exemple dans des applications relatives à l'industrie alimentaire ou relatives au domaine médical. Ils trouvent, en particulier, leur application dans l'industrie des véhicules de transport, pour la fabrication de produits, en particulier de matières  
25 plastiques, utilisées dans l'habitacle des véhicules pour éviter le phénomène de fogging.

Ces polyesters peuvent aussi être utilisés avantageusement comme constituants des matières plastiques, additifs dans les mousses de polyéther, liants pour la fabrication de revêtements et comme  
30 diluants pour des pigments ou des colorants.

Les exemples de mise en oeuvre donnés ci-après, à titre purement illustratif et non limitatif, permettront de mieux comprendre l'invention.

#### **Exemple 1 :**

35 Dans un réacteur sphérique en verre de 4 000 ml, on introduit 2 000 g de n-butyléther et 1 000 g d'une résine de polyester brute préparée par réaction d'acide adipique et de diéthylèneglycol,

cette résine contenant environ 1 % en poids de diester cyclique de formule (I) (FOMREZ 60E commercialisé par WITCO). Le réacteur comporte un agitateur en acier inoxydable à deux pales, et un couvercle, qui est muni d'un réfrigérant pour reflux et d'une sonde  
5 pour la régulation de température.

Dans un premier stade d'extraction, on chauffe à une température de 100°C, sous une agitation à 500 tours/minute. On maintient le mélange pendant une heure à 100°C, puis on arrête le chauffage et l'agitation. On laisse reposer le mélange à la température  
10 ambiante pendant environ 16 heures pour obtenir une séparation de phase. On soutire ensuite la phase n-butyléther.

Dans un deuxième stade, on ajoute pour 1 000 g du polyester restant après le premier stade, 2 000 g de n-butyléther et on suit le même mode opératoire que dans le premier stade. On effectue  
15 un troisième et un quatrième stades en suivant le même mode opératoire que dans les stades 1 et 2.

Après le quatrième stade, on chauffe seul le polyester obtenu à 100°C, sous agitation, et on établit une pression réduite de 20 mm de mercure environ ( $26,6 \times 10^2$  Pa) pour éliminer le n-  
20 butyléther restant. Ce traitement est maintenu pendant le temps nécessaire à l'élimination du solvant.

Après chaque stade d'extraction et après l'élimination du n-butyléther, on mesure la teneur en extrait sec de la phase n-butyléther soutirée, par entraînement du n-butyléther à la température ambiante  
25 sous azote : on obtient ainsi la quantité de diester cyclique éliminé et on peut calculer la teneur résiduelle en diester cyclique du polyester. On mesure également l'indice d'hydroxyle IOH en mg de KOH par gramme selon la norme NFT 73272, l'indice d'acide IA et la viscosité au viscosimètre Brookfield RVT à 25°C en mPa.s.

30 Les résultats sont donnés dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

Analyse	IOH	IA	Viscosité à 25°C mPa.s	Diester cyclique de formule I % en poids
Polyester de départ FOMREZ 60E	62,8	1,4	20 000	1,00
Après stade 1	58,9	1,4		0,64
stade 2	58,4	1,5		0,42
stade 3	57,1	1,5		0,28
stade 4	-	-	19 600	0,20
Après élimination n-butyléther	58,0	1,5	21 000	0,13

5 L'analyse par chromatographie en phase gazeuse de la répartition des poids moléculaires d'un échantillon de "FOMREZ 60E" non traité et du produit obtenu après traitement n'a pas permis de mettre en évidence de différences visibles.

10 Le polyester obtenu ci-dessus a été utilisé pour préparer une mousse de polyuréthane et la mousse obtenue a été comparée avec des mousses obtenues avec des polyesters non traités commercialisés par la société WITCO sous la dénomination "FOMREZ 60E".

La formulation de la mousse est la suivante (en parties en poids) :

TABLEAU II

Polyester .....	100
Eau .....	3,8
Catalyseur (N,N-diméthyl benzylamine) .....	1,0
Tensioactif ("FOMREZ 66 82 A" commercialisé par WITCO) .....	1,3
Toluylène diisocyanate TDI 72/28* ..... qsp ...	indice 100**

\* les deux nombres indiquent la proportion d'isomère TDI 2,4 et d'isomère TDI 2,6 ;

\*\* l'indice 100 de l'isocyanate correspond à la quantité stoechiométrique suffisante pour réagir avec tous les autres composants réactifs vis-à-vis des isocyanates.

Les essais ont été effectués par moussage à la main.

- 5 On a obtenu des mousses dont les propriétés sont données dans le tableau III ci-après.

TABLEAU III

POLYESTER		Polyester traité selon l'invention	"FOMREZ 60E"
Propriétés	d (kg/m <sup>3</sup> ) <sup>(1)</sup>	31	32
	G (mg) <sup>(2)</sup>	0,18	5,2
<sup>(1)</sup> d = densité			
<sup>(2)</sup> G = Composante condensable (fogging) mesurée suivant la norme DIN 75201, méthode B.			

10

### EXEMPLE 2 :

- 15 Dans un flacon muni d'un agitateur magnétique et d'un Soxhlet, on a introduit 25 g de polyester ayant la dénomination commerciale FOMREZ 60E de WITCO et 150 ml de diisopropyléther, on a maintenu le mélange au reflux du diisopropyléther et on a mesuré, en fonction du temps, le taux de diester cyclique de formule I (DEC)



extrait ainsi que la masse de produits extraits et l'indice d'hydroxyle (IOH) des polyesters ainsi obtenus.

Les résultats sont donnés dans le tableau IV ci-dessous.

5

TABLEAU IV

Temps (h)	0	1	2
% extraits (en poids)		1,63	0,98
% extraits cumulés		1,63	2,61
% DEC dans extraits		22	20
IOH du polyester	58	55	54
% DEC dans polyester	0,9	0,45	0,15

**EXEMPLE 3 :**

10 On a chauffé à reflux 25 g de polyester FOMREZ 60E de WITCO avec 150 ml de diéther éthylique pendant 8 heures.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse du solvant montre que le diester cyclique de formule I a bien été extrait de la résine et l'analyse par RMN de la résine traitée montre que la  
15 structure de la résine polyester n'a pas été modifiée.

### REVENDEICATIONS

1 - Procédé de traitement d'une résine de polyester pour en éliminer, au moins partiellement, les esters cycliques volatils, caractérisé par le fait que l'on soumet la résine de polyester à une  
5 extraction liquide-liquide à l'aide d'au moins un type de solvant(s) susceptible de solubiliser lesdits esters cycliques volatils et ne solubilisant pratiquement pas la résine de polyester.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on soumet la résine de polyester à une extraction liquide-liquide  
10 au moyen d'un seul type de solvant(s).

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on soumet la résine de polyester à un mélange de deux types de solvant(s), le premier type étant susceptible de solubiliser lesdits esters cycliques et le second type étant susceptible de solubiliser la résine de  
15 polyester, les deux phases obtenues étant ensuite séparées et la phase contenant la résine de polyester étant soumise à une élimination du (des) solvant(s) qu'elle contient.

4 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le(s) solvant(s) est (sont) choisi(s) dans le groupe formé par l'eau, les hydrocarbures aliphatiques et les éthers.  
20

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les éthers sont choisis dans le groupe formé par l'éther propylique, l'éther sec-butylique, l'éther n-butylique, l'éther isobutylique, l'éther amylique, l'éther isoamylique, l'éther diméthylque du diéthylèneglycol, le méthyl t-butyléther, l'éthyl t-butyléther et les éthers  
25 tert-butyliques du méthylglycol, de l'éthylglycol, du butylglycol, du méthyldiglycol, de l'éthyldiglycol et du butyldiglycol.

6 - Procédé selon l'une des revendications 2 et 4, caractérisé par le fait que l'extraction liquide-liquide est effectuée en stades successifs, la résine traitée par le solvant dans un premier stade et séparée dudit solvant, étant retraitée dans le stade suivant avec du solvant frais.  
30

7 - Procédé selon l'une des revendications 2 et 4 à 6, caractérisé par le fait que l'extraction est effectuée à une température comprise entre 100°C et 200°C, avec un rapport pondéral solvant/résine compris entre 1/1 et 3/1, le nombre de stades successifs d'extraction étant compris entre 1 et 6.  
35

8 - Procédé selon l'une des revendications 2 et 4 à 6, caractérisé par le fait que l'extraction est effectuée à contre-courant.

9 - Procédé selon l'une des revendications 2 et 4 à 8, caractérisé par le fait que la résine ayant subi l'extraction liquide-liquide est traitée pour éliminer le solvant résiduel.

10 - Polyester susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 9.

11 - Utilisation du polyester selon la revendication 10 dans la fabrication de produits pour lesquels la teneur en composés volatils doit être sensiblement nulle.

12 - Utilisation selon la revendication 11 dans l'industrie des véhicules de transport.

13 - Utilisation du polyester selon la revendication 10, comme constituant des matières plastiques, comme additif de mousses de polyéther, comme liant pour la fabrication de revêtements et comme diluant pour des pigments ou colorants.

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2746403

N° d'enregistrement  
nationalFA 526730  
FR 9603578

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DE-A-35 03 330 (HERBERTS GMBH) * revendications 1-10 * ---	1,2,4, 9-11,13
X	EP-A-0 520 447 (CHEIL SYNTHETICS INC) * revendications 1-4 * ---	1-4,9-13
A	US-A-2 061 635 (KURT SÄNDIG) * revendications 1-12 * ---	1-4,9-13
A	RESEARCH DISCLOSURE, vol. 224, no. 15, Décembre 1982, HAVANT GB, pages 398-399, XP002020607 CHEN-I-LU: "Method of making polyester prepolymers" * page 398, ligne 17 - ligne 44 * -----	1-13
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		C08G C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
9 Décembre 1996		Decocker, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
T : théorie ou principe à la base de l'invention		
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.		
D : cité dans la demande		
L : cité pour d'autres raisons		
-----		
& : membre de la même famille, document correspondant		
X : particulièrement pertinent à lui seul		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		
A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général		
O : divulgation non-écrite		
P : document interchangeable		

1  
EPO FORM 1503 (03.82) (P04C13)